

HAM 116 / 02 / WO 15k 3)

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
31. Januar 2002 (31.01.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/09213 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: H01M 4/04, 10/39

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE01/02587

(22) Internationales Anmeldedatum:
7. Juli 2001 (07.07.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
100 35 941.8 21. Juli 2000 (21.07.2000) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): FORTU BAT BATTERIEN GMBH [DE/DE];
Wöschbacher Strasse 37, 76327 Pflintal (DE).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HAMBITZER, Gün-
ther [DE/DE]; Durlacher Weg 9a, 76327 Pflintal (DE).
WOLLFARTH, Claudia [DE/DE]; Haldenwangstr. 4,
76227 Karlsruhe (DE). STASSEN, Ingo [DE/DE]; Im
Speitel 27, 76229 Karlsruhe (DE). DÖRFLINGER, Ul-
rike [DE/DE]; Schleichlingstrasse 6, 76327 Pflintal (DE).
RIPP, Christiane [DE/DE]; Wesostr. 10, 76327 Pflintal
(DE).

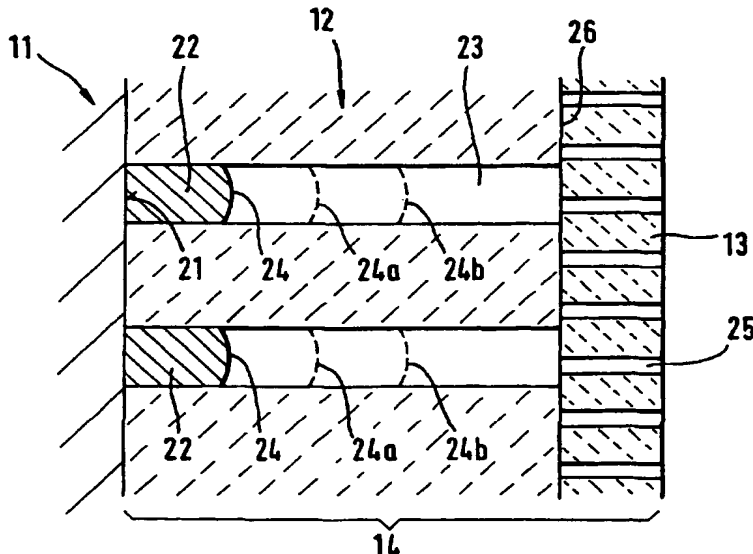
(74) Anwälte: PFEIFER, Hans-Peter usw.; Beiertheimer
Allee 19, 76137 Karlsruhe (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH,
GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC,
LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: ELECTROCHEMICAL BATTERY CELL

(54) Bezeichnung: ELEKTROCHEMISCHE BATTERIEZELLE



(57) Abstract: The invention relates to an electrochemical battery cell comprising a negative electrode, an electrolyte and a positive electrode (15). One electrode comprises a flat, electronically conductive substrate (11), on which an active material (22) is electrolytically deposited when charging or discharging the cell. A laminar composite (14) provided with a first layer that contacts the substrate (11) and with a second layer located at a distance from the substrate (11) is attached to said substrate (11). The first layer is a porous, non-electronically conductive deposition layer (12), which is structured and arranged in such a manner that the active material (22), from the surface (21) of the substrate (11), penetrates inside its pores and is further deposited there. The second layer is a barrier layer (13), which is impermeable to the active material but is permeable to ions.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 02/09213 A1



MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

- (84) Bestimmungsstaaten (regional):** ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(57) Zusammenfassung: Elektrochemische Batteriezelle mit einer negativen Elektrode, einem Elektrolyten und einer positiven Elektrode (15). Eine Elektrode weist ein flächiges, elektronisch leitendes Substrat (11) auf, an dem beim Laden oder Entladen der Zelle eine aktive Masse (22) elektrolytisch abgeschieden wird. An dem Substrat (11) ist ein Schichtverbund (14) mit einer das Substrat (11) kontaktierenden ersten Schicht und einer von dem Substrat (11) entfernten zweiten Schicht befestigt. Die erste Schicht ist eine poröse, nicht elektronisch leitende Abscheideschicht (12), die derartig ausgebildet und angeordnet ist, dass die aktive Masse (22) von der Oberfläche (21) des Substrats (11) in ihre Poren eindringt und dort weiter abgeschieden wird. Die zweite Schicht ist eine für die aktive Masse undurchlässige, aber für Ionen durchlässige, Sperrschicht (13).

5

10

Elektrochemische Batteriezelle

Die Erfindung betrifft eine, vorzugsweise nichtwässrige,
15 elektrochemische Batteriezelle mit einer negativen Elektrode, einem Elektrolyten und einer positiven Elektrode, bei der mindestens eine der Elektroden ein flächiges elektronisch leitendes Substrat mit einer Oberfläche aufweist, an der beim Laden oder Entladen der Zelle eine aktive
20 Masse elektrolytisch abgeschieden wird. Solche Zellen haben, vor allem als wiederaufladbare Batterien (Sekundärzellen), große Bedeutung.

Wichtige Beispiele sind Alkalimetallzellen, bei denen die
25 aktive Masse ein Alkalimetall ist, das beim Laden der Zelle an deren negativer Elektrode abgeschieden wird. Die Erfindung richtet sich insbesondere auf eine Batteriezelle, bei der die aktive Masse ein Metall, insbesondere ein Alkalimetall, Erdalkalimetall oder ein Metall der
30 zweiten Nebengruppe des Periodensystems ist.

Der im Rahmen der Erfindung verwendete Elektrolyt basiert vorzugsweise auf SO_2 . Als "auf SO_2 basierende Elektrolyten" (SO_2 based electrolytes) werden Elektrolyten be-
35 zeichnet, die SO_2 nicht nur als Zusatz in geringer Kon-

zentration enthalten, sondern bei denen die Beweglichkeit der Ionen des Leitsalzes, das in dem Elektrolyten enthalten ist und den Ladungstransport bewirkt, zumindest teilweise durch das SO_2 gewährleistet wird. Im Falle einer Alkalimetallzelle wird als Leitsalz vorzugsweise ein Tetrahalogenoaluminat des Alkalimetalls, beispielsweise LiAlCl_4 , verwendet.

Nachfolgend wird ohne Beschränkung der Allgemeinheit beispielhaft auf ein Alkalimetall als aktive Masse Bezug genommen. Eine Alkalimetallzelle mit einem auf SO_2 basierenden Elektrolyten wird als Alkalimetall- SO_2 -Zelle bezeichnet.

Bei Batteriezellen ist die erforderliche Sicherheit ein wichtiges Problem. Bei vielen Zelltypen kann insbesondere eine starke Erwärmung zu sicherheitskritischen Zuständen führen. Es kann vorkommen, daß das Zellgehäuse platzt oder zumindest undicht wird und schädliche gasförmige oder feste Substanzen oder sogar Feuer austreten. Eine rasche Temperaturerhöhung kann nicht nur durch unsachgemäße Behandlung, sondern auch durch interne oder externe Kurzschlüsse beim Betrieb der Zelle verursacht werden.

Besonders kritisch sind Batteriezellen, bei denen ein starker Temperaturanstieg im Zellinnenraum dazu führt, daß in verstärktem Umfang exotherme Reaktionen stattfinden, die ihrerseits zu einem weiteren Anstieg der Temperatur führen. Dieser selbstverstärkende Effekt wird in der Fachwelt als "thermal runaway" bezeichnet.

Batteriehersteller versuchen, durch elektronische, mechanische oder chemische Mechanismen den Lade- bzw. Entladestromkreis so zu kontrollieren, daß der Stromfluß unterhalb einer kritischen Temperatur unterbrochen wird, so

daß kein "thermal runaway" auftreten kann. Hierzu werden beispielsweise drucksensible mechanische oder temperatursensible elektronische Schalter in den internen Batterieschaltkreis integriert. Weiterhin wird diskutiert, durch chemische Reaktionen in dem Elektrolyten oder mechanische Veränderungen des Batterieseparators den Stromtransport innerhalb dieser Komponenten irreversibel zu unterbrechen, sobald eine kritische Temperaturschwelle erreicht wird.

10

Trotz dieser Maßnahmen ist der Sicherheitsstandard bei vielen Batteriezellen nicht im vollen Umfang befriedigend. Beispielsweise werden Li-Ionen-Zellen nur mit aufwendiger elektronischer Überwachung eingesetzt, weil die Sicherheitsrisiken auf Basis des gegenwärtigen Standes der Technik sehr hoch sind.

Der Erfindung liegt das Problem zugrunde, die Funktion, insbesondere die Sicherheit elektrochemischer Batteriezellen auf einfache und kostengünstige Weise zu verbessern.

Dieses Problem wird bei einer Batteriezelle der eingangs bezeichneten Art dadurch gelöst, daß an dem Substrat ein Schichtverbund mit einer das Substrat kontaktierenden ersten Schicht und einer von dem Substrat entfernten zweiten Schicht befestigt ist, wobei die erste Schicht eine poröse, nicht elektronisch leitende Abscheideschicht ist, die derartig ausgebildet und angeordnet ist, daß die aktive Masse von der Oberfläche des Substrats in ihre Poren eindringt und dort weiter abgeschieden wird, und die zweite Schicht eine für die aktive Masse undurchlässige aber für Ionen durchlässige Sperrschicht ist.

Der Begriff "Schichtverbund" bezeichnet dabei jede Verbindung der Schichten, durch die sie ohne Einwirkung äußerer Kräfte (also ohne zusammengedrückt zu werden) aneinander fest haften. Der Verbund kann sowohl durch einen
5 zusätzlichen Kleber als auch durch entsprechende Eigenschaften der Schichten oder durch die Art ihrer Herstellung bewirkt werden, wie weiter unten noch näher erläutert wird.

10 Es wurde festgestellt, daß die Sicherheitsrisiken bei Batteriezellen wesentlich damit zusammenhängen, daß die aktive Masse, insbesondere nach mehreren Lade- und Entladezyklen, nicht als glatte Schicht mit einer ebenen Oberfläche abgeschieden wird, sondern als abschnittsweise
15 fadenförmige Gebilde. Speziell im Fall von Alkalimetallen, insbesondere Lithiumzellen, werden beim Laden der Zelle unverzweigte Fäden mit (für eine bestimmte Zelle) im wesentlichen gleichem Durchmesser gebildet, die zu Knäueln durcheinanderwachsen und als Whisker bezeichnet.
20 Die Bildung der Whisker wird darauf zurückgeführt, daß sich an der Oberfläche des reaktiven aktiven Metalls infolge einer Selbstentladereaktion eine dünne Deckschicht bildet, die im Falle einer Li-SO₂-Zelle aus Li₂S₂O₄ besteht. Diese Deckschicht ist nicht vollständig gleichmäßig.
25 Deswegen wächst das elektrolytisch abgeschiedene aktive Metall bevorzugt an den dünneren Stellen durch die Deckschicht durch und dann jeweils am Ende des Fadens weiter. Der Durchmesser der Whisker liegt bei einer Li-SO₂-Zelle bei etwa 1 bis 30 µm.

30 Eine andere Form abschnittsweise fadenförmiger Gebilde, in der die aktive Masse bei manchen Zelltypen abgeschieden wird, sind Dendriten, die sich von den Whiskern vor allem dadurch unterscheiden, daß sie baumartig verzweigen.
35

Das Abscheiden der aktiven Masse in Form von Whiskern, Dendriten oder anderen zumindest abschnittsweise fadenförmigen Gebilden hat, wie im Rahmen der vorliegenden Erfindung gefunden wurde, wesentliche sicherheitsrelevante Nachteile:

- Die große Oberfläche beschleunigt die Reaktion im Falle eines "thermal runaway" oder anderer unkontrollierter sicherheitsrelevanter Reaktionen.
- 10 - Selbstentladereaktionen, die zur Bildung einer Deckschicht an der Oberfläche der aktiven Masse führen, werden ebenfalls durch die große Oberfläche des Lithiums gefördert.
- 15 - Die Zykeleffizienz (Erhaltung der Zellkapazität nach einer Vielzahl von Lade- und Entladezyklen) geht zurück, weil verstärkt irreversible Reaktionen, wie die Bildung von totem Lithium, ablaufen.

Auch soweit keine Whisker oder Dendriten gebildet werden, ist häufig zumindest eine ungleichmäßige Abscheidung der aktiven Masse an der Oberfläche des Substrats zu beobachten. Dies zeigt sich vor allem nach mehreren Lade- und Entladezyklen der Zelle und wird durch minimale Inhomogenitäten, beispielsweise in der Oberfläche des Substrats oder hinsichtlich der Elektrolytverteilung, verursacht. Solche Ungleichmäßigkeiten mit lokalen Konzentrationen der aktiven Masse verstärken sich von Zyklus zu Zyklus. Sie können die Funktion der Zelle wesentlich beeinträchtigen, insbesondere zu einem Zell-Kurzschluß führen.

30

Diese Probleme werden dadurch überwunden, daß unmittelbar auf das elektronisch leitende Substrat, an dem der Abscheidenvorgang stattfindet, eine mikroporöse Schicht aufgebracht wird, deren Porengröße so bemessen ist, daß die

bei dem Ladevorgang abgeschiedene aktive Masse kontrolliert in die Poren hineinwächst und diese weitgehend vollständig füllt, so daß der Elektrolyt im wesentlichen nur über die Stirnfläche der jeweils durch die Poren anwachsenden Säule der aktiven Masse in Kontakt zu dieser steht.

Die Tatsache, daß die aktive Masse nur über eine verhältnismäßig kleine Fläche mit dem Elektrolyten in Kontakt steht und die elektrolytische Leitung nur durch die engen Kanäle der Abscheideschicht hindurch erfolgen kann, erscheint zunächst nachteilig:

- Die engen Kanäle führen zu einer Erhöhung des Elektrolytwiderstands.
- In den durch die Poren der Abscheideschicht gebildeten Kanälen entsteht beim Lade- und Entladevorgang ein Konzentrationsgradient, der zu einem Spannungsabfall führt.
- Zusätzliche Probleme waren zu erwarten, wenn die Abscheideschicht Materialien enthält, die von dem Elektrolyten nicht benetzt werden. Dies gilt besonders für bevorzugt in der Abscheideschicht verwendete polymere Bindemittel, insbesondere Polytetrafluorethylen.

Überraschenderweise wurde im Rahmen der Erfindung festgestellt, daß entgegen diesen Bedenken die Funktion der Zelle insgesamt wesentlich verbessert wird.

Die Sperrschicht dient dazu, das Wachstum der aktiven Masse an der Grenze zwischen der Abscheideschicht und der Sperrschicht zu begrenzen. Deshalb besteht sie aus einem Material, das einerseits für aktive Masse, die bis zu der Sperrschicht vordringt, undurchlässig ist und andererseits für die den Ladungstransport in dem Elektrolyten

bewirkenden Ionen durchlässig ist. Die Sperrschicht kann porös sein, wobei ihre Poren so klein sein müssen, daß die aktive Masse nicht in sie hineinwachsen kann. In der Praxis bedeutet dies, daß der mittlere Porendurchmesser
5 der Sperrschicht höchstens 30%, bevorzugt höchstens 10% des mittleren Porendurchmessers der Abscheideschicht beträgt.

Alternativ kann auch eine porenfreie ionenleitende Sperrschicht, beispielsweise aus einem ionenleitenden Polymer,
10 verwendet werden. Solche Materialien sind (z.B. von DuPont unter dem Markennamen "Nafion") kommerziell erhältlich.

15 Die Abscheideschicht und die Sperrschicht können getrennt hergestellt und anschließend miteinander verbunden werden. Der Schichtverbund aus der Abscheideschicht und der Sperrschicht kann jedoch auch in einem kontinuierlichen Herstellungsprozeß, beispielsweise durch Beschichten ei-
20 ner Schicht auf die andere Schicht, erzeugt werden. Der Begriff Schichtverbund umfaßt dabei auch Ausführungsformen, bei denen die Abscheideschicht kontinuierlich in die Sperrschicht übergeht. Erforderlich ist nur, daß die hier erläuterten Funktionen der Abscheideschicht und der
25 Sperrschicht erfüllt werden.

Die Erfindung wird nachfolgend anhand von in den Figuren dargestellten Ausführungsformen näher erläutert. Die darin beschriebenen Merkmale können einzeln oder in Kom-
30 bination miteinander verwendet werden, um bevorzugte Ausgestaltungen der Erfindung zu schaffen. Es zeigen:

Fig. 1 eine Batteriezelle mit einer gewickelten Elektrodenanordnung in perspektivischer Darstellung;
35

- Fig. 2 einen Querschnitt durch die Elektrodenanordnung einer erfindungsgemäßen Batteriezelle in einer stark schematisierten, nicht maßstäblichen Querschnittsdarstellung;
- 5 Fig. 3 eine stark schematisierte Prinzipdarstellung einer Elektrodenanordnung im Querschnitt;
- Fig. 4 eine Prinzipsskizze zur Erläuterung des mikroskopischen Aufbaus einer für die Erfindung geeigneten Abscheideschicht;
- 10 Fig. 5 eine Prinzipsskizze zur Erläuterung des mikroskopischen Aufbaus einer zweiten Ausführungsform einer für die Erfindung geeigneten Abscheideschicht;
- 15 Fig. 6 eine Prinzipsskizze zur Erläuterung des mikroskopischen Aufbaus einer dritten Ausführungsform einer für die Erfindung geeigneten Abscheideschicht.

Fig. 1 zeigt die wesentlichen Konstruktionselemente einer Batteriezelle 1 mit einer gewickelten Elektrodenanordnung. In einem zylindrischen Gehäuse 2 mit einem Deckelteil 3 befindet sich eine Elektrodenanordnung 5, die aus einem bahnförmigen Ausgangsmaterial gewickelt ist. Die Bahn besteht aus mehreren Schichten, zu denen eine positive Elektrode, eine negative Elektrode und ein zwischen den Elektroden verlaufender Separator gehört, der die Elektroden elektrisch und mechanisch voneinander isoliert, jedoch ausreichend porös bzw. ionenleitend ist, um den erforderlichen Ionenaustausch zu ermöglichen.

30

Der Hohlraum des Gehäuses 2 ist, soweit er nicht von der Elektrodenanordnung 5 eingenommen wird, mit einem nicht dargestellten Elektrolyten gefüllt. Die Elektroden der Elektrodenanordnung 5 sind über entsprechende Anschluß-

35 fahnen 6,7 mit Anschlußkontakten 8,9 verbunden, die den

elektrischen Anschluß der Batteriezelle ermöglichen. In-
soweit ist die Konstruktion konventionell und muß nicht
näher erläutert werden. Die Erfindung ist sowohl für Bat-
teriezellen mit einer planen Elektrodenanordnung als auch
5 für Batteriezellen mit der dargestellten gewickelten
Elektrodenanordnung verwendbar.

In Fig. 2 sind charakteristische Merkmale einer für die
Erfindung geeigneten Elektrodenanordnung 5 zu erkennen.
10 Die dargestellte negative Elektrode 10 besteht aus einem
elektronisch leitenden Substrat 11 und einer Abscheide-
schicht 12. Auf der von dem Substrat abgewandten Seite
der Abscheideschicht 12 befindet sich eine Sperrschicht
13, die mit der Abscheideschicht 12 zu einem Schichtver-
15 bund 14 verbunden ist. Auf der von der Abscheideschicht
12 abgewandten Seite der Sperrschicht 14 verläuft die po-
sitive Elektrode 15. Die Sperrschicht 14 bildet demzufol-
ge einen Separator, der die Elektroden 10,15 elektrisch
und mechanisch trennt. Die positive Elektrode enthält
20 vorzugsweise eine Interkalationsverbindung eines Metall-
oxids, wie beispielsweise Lithiumkobaltoxid, Lithium-
nickeloxid, Lithiumnickelkobaltoxid oder Mischungen die-
ser Materialien (vgl. z.B. US-Patent 5,656,391).

25 Das Substrat 11 ist flächig ausgebildet, hat also eine im
Vergleich zu seiner Dicke sehr große Flächenausdehnung.
Die Flächenausdehnung entspricht der Dimension der in der
Zelle 1 erforderlichen Elektrode 10. Das Substrat 11
dient als elektronisch leitendes Ableitelement der Elek-
30 trode 10. Es besteht vorzugsweise aus Metall, jedoch kön-
nen auch andere Materialien, die elektronisch leiten, wie
beispielsweise Kohlenstoff oder elektronisch leitende
Kunststoffe, verwendet werden.

Die Verbindung der Abscheideschicht 12 mit dem Substrat 11 und die Verbindung zwischen der Abscheideschicht 12 und der Sperrschicht 13 sollte so fest sein, daß die Schichten durch die beim Laden der Zelle wachsende aktive
5 Masse nicht auseinandergedrückt werden können. Außerdem sollte sie möglichst lückenlos sein, so daß keine Spalten oder Freiräume entstehen, in denen sich lokale Konzentrationen der aktiven Masse bilden könnten.

10 Das Substrat 11 kann - wie dargestellt - als Folie 18 ausgebildet sein, die vorzugsweise mit Löchern 19 versehen ist. Es können jedoch auch andere Strukturen, beispielsweise in Form eines Gitters oder Gewebes aus Metall oder einem anderen elektronisch leitenden Material, ver-
15 wendet werden. Bei dem in Figur 2 dargestellten Aufbau, bei dem auf beiden Seiten des Substrats 11 ein Schichtverbund 14 angeordnet ist, ist eine mit Löchern oder Poren versehene Struktur des Substrats 11 vorteilhaft, weil sie ein Verkleben der beidseitigen Abscheideschichten 12
20 durch die Löcher hindurch ermöglicht.

Die Funktion des aus der Abscheideschicht 12 und der Sperrschicht 13 bestehenden Schichtverbunds läßt sich am besten anhand von Fig. 3 verdeutlichen, wobei zu betonen
25 ist, daß diese Darstellung stark schematisiert ist. Insbesondere verlaufen die Poren je nach den verwendeten Materialien meist nicht so gerade kanalartig durch die gesamte Schichtstärke, wie dies in Fig. 3 dargestellt ist.

30 Wenn beispielsweise im Falle einer Lithiumzelle das aktive Metall an dem Substrat 11 abgeschieden wird, beginnt dieser Vorgang an dessen Oberfläche 21. Dadurch, daß die Abscheideschicht 12 lückenfrei an der Oberfläche 21 anliegt, kann sich das aktive Metall 22 nur in die Poren 23
35 der Abscheideschicht 12 ausbreiten. Das Abscheiden der

aktiven Masse findet somit praktisch vollständig in den Poren 23 der Abscheideschicht 12 statt. In Figur 3 ist die Stirnfläche 24 der in die Poren 23 hineinwachsenden aktiven Masse 22 in zwei späteren Phasen gestrichelt dargestellt und mit 24a bzw. 24b bezeichnet.

Vorzugsweise sollten die Poren 23 der Abscheideschicht 12 so dimensioniert sein, daß sie von der abgeschiedenen Masse bis zu deren Stirnfläche 24 weitgehend vollständig gefüllt werden. Im Falle der Abscheidung der aktiven Masse als abschnittsweise fadenförmige Gebilde sollte die Porengröße der Abscheideschicht auf den Durchmesser der fadenförmigen Abschnitte abgestimmt sein, wobei vorzugsweise der mittlere Porendurchmesser etwas kleiner als der Durchmesser der fadenförmigen Abschnitte freiwachsender Whisker oder Dendriten ist.

Die Porosität der Abscheideschicht 12 muß im Einzelfall experimentell optimiert werden. Als allgemeine Regel läßt sich angeben, daß ihr mittlerer Porendurchmesser höchstens 200 μm , bevorzugt höchstens 100 μm , besonders bevorzugt höchstens 40 μm betragen sollte. Die Untergrenze des mittleren Porendurchmessers vorteilhaft verwendbarer Abscheideschichten liegt bei 0,1 μm , bevorzugt 0,5 μm und besonders bevorzugt 1 μm .

Die Dicke der Abscheideschicht 12 ist unter Berücksichtigung ihres Porenanteils so bemessen, daß die maximal in irgendeinem Betriebszustand der Zelle abgeschiedene Masse vollständig in ihrem Porenvolumen aufgenommen werden kann. Dadurch allein kann jedoch nicht verhindert werden, daß aktive Masse 22 auf der von dem Substrat 11 abgewandten Seite aus der Abscheideschicht 12 austritt, weil die Ausbreitung der aktiven Masse in der Abscheideschicht 12 nicht gleichmäßig erfolgt. Deswegen ist als zweite

Schicht des Schichtverbundes 14 an der von dem Substrat 11 abgewandten Oberfläche 26 die Sperrschicht 13 vorgesehen. Soweit sie porös ist, sind ihre Poren 25 soviel kleiner als die Poren 23 der Abscheideschicht 12, daß die aktive Masse 22 nicht in sie eindringen kann. Wie erwähnt ist - abhängig vom Herstellungsverfahren des Schichtverbundes 14 - auch ein kontinuierlicher Übergang von dessen Abscheideschicht 12 zu dessen Sperrschicht 13 möglich.

Die Porosität der Sperrschicht sollte im Einzelfall experimentell optimiert werden. Als allgemeine Regel läßt sich angeben, daß ihr mittlerer Porendurchmesser höchstens 100 μm , bevorzugt höchstens 10 μm , besonders bevorzugt höchstens 1 μm betragen sollte. Im Hinblick auf die gewünschte Sperrschicht sollte zusätzlich die bereits erwähnte Regel beachtet werden, daß der mittlere Porendurchmesser der Sperrschicht höchstens 30%, bevorzugt höchstens 10% des mittleren Porendurchmessers der Abscheideschicht beträgt.

Die Figuren 4 bis 6 geben ein im Vergleich zu Figur 3 realitätsnäheres Bild der inneren Struktur einer Abscheideschicht 12. Vorzugsweise wird deren Porosität von einem partikel-, faser- oder rohrförmigen Feststoffmaterial bestimmt, das als Porenstrukturmaterial der Abscheideschicht 12 bezeichnet wird.

Bei dem in Figur 4 dargestellten Fall besteht das Porenstrukturmaterial aus unregelmäßig geformten Partikeln 30, die durch ein geeignetes Bindemittel 31 miteinander verbunden sind.

Als Material für die Partikel eignen sich insbesondere:

- Salze, insbesondere Alkalihalogenide wie beispielsweise LiF, NaCl oder LiCl. Die Anordnung eines solchen Salzes im Bereich einer Elektrode einer Batteriezelle hat wesentliche sicherheitstechnische Vorteile, die auf die physikochemischen und chemischen Eigenschaften des Salzes zurückzuführen sind. Nähere Einzelheiten können der internationalen Patentanmeldung PCT/DE 00/00177 zu entnehmen.
- 10 - Ein oxidkeramisches Material, wie beispielsweise Al_2O_3 , MgO , ZrO_2 oder MgAl_2O_4 .
- Materialien auf Basis von SiO_2 .
- 15 Selbstverständlich können auch Mischungen dieser Materialien verwendet werden.

Als Bindemittel eignen sich insbesondere Polymere, die keine Wasserstoffatome enthalten, vor allem perhalogenierte, bevorzugt perfluorierte Kohlenwasserstoffe, insbesondere Polytetrafluorethylen.

Als weitere Komponente enthält die Abscheideschicht 12 vorzugsweise ein nanodisperses Material 32, also ein extrem feines Pulver mit einem mittleren Teilchendurchmesser von weniger als $1\text{ }\mu\text{m}$. Praktisch bewährt hat sich insbesondere das unter dem Markennamen Aerosil® bekannte SiO_2 -Material, dessen Teilchendurchmesser bei etwa 10 bis 50 nm liegt. In neuerer Zeit werden jedoch auch andere nanodisperse Materialien, die nicht auf SiO_2 basieren, angeboten. Auch diese können im Rahmen der Erfindung verwendet werden.

Das nanodisperse Material 32 wird vorzugsweise mit dem Bindemittel 31 gemischt. In der Struktur der fertigen

Schicht ist das Bindemittel 31 mit dem darin verteilten nanodispersen Material 32 in den Zwickeln 33 zwischen den Partikeln 30 konzentriert.

5 Das nanodisperse Material kann jedoch auch unabhängig von dem Bindemittel (auch bei einer bindemittelfreien Abscheideschicht) vorteilhaft in die Abscheideschicht eingebracht werden. Unabhängig von der Art der Einbringung sind mit der Verwendung des nanodispersen Materials in
10 der Abscheideschicht mehrere wesentliche Vorteile verbunden. Die gleichmäßige Verteilung des Elektrolyten innerhalb der Poren der Abscheideschicht wird verbessert. Außerdem wird eine zusätzliche Sicherheitswirkung erreicht, die nach dem gegenwärtigen Kenntnisstand der Erfinder
15 darauf zurückzuführen ist, daß im Falle einer unkontrollierten Erhitzung der Zelle das Lithium mit dem in der Abscheideschicht enthaltenen SiO_2 zu Lithiumoxid und Silizium reagiert und diese Reaktion wesentlich weniger exotherm ist als die Reaktionen, die zum dem "thermal
20 runaway" führen.

Figur 5 zeigt die Struktur einer Abscheideschicht, bei der statt des partikelförmigen Porenstrukturmaterials ein faserförmiges Porenstrukturmaterial verwendet wird. Die
25 Fasern 34 haben einen kreisrunden Querschnitt und verlaufen im dargestellten Fall im wesentlichen parallel. Eine solche Faserorientierung entspricht einem Faservlies. Es können jedoch auch andere textile Faserverbundstrukturen (Gewebe, Gewirke) verwendet werden. Die Fasern des Poren-
30 strukturmaterials sind auch hier durch ein polymeres Bindemittel 31, vorzugsweise unter Beimischung eines nanodispersen Materials, miteinander verbunden.

Figur 6 zeigt eine weitere Struktur einer Abscheide-
35 schicht, bei der ein rohrförmiges Porenstrukturmaterial

- verwendet wird. Es handelt sich um sehr kurze Rohrstücke 35, die senkrecht zur Hauptfläche der Abscheideschicht verlaufen und an ihren Umfangsflächen 36 miteinander verbunden sind. Im dargestellten Fall ist die Verbindung der Rohrstücke 35 bindemittelfrei. Solche Schichtmaterialien werden beispielsweise aus Aluminiumoxid hergestellt und (beispielsweise von Whatman PLC, Großbritannien) vertrieben.
- 10 Auch mit anderen Porenstrukturmaterialien ist eine bindemittelfreie Erzeugung der Abscheideschicht 12 - insbesondere durch Zusammensintern der Partikel, Fasern oder Rohrstücke möglich.
- 15 Bei den in den Figuren 4 bis 6 dargestellten Abscheideschichten wird die Porengröße im wesentlichen durch den Durchmesser der Partikel, Fasern oder Rohrstücke bestimmt. Im Hinblick auf die gewünschte Porengröße sollte der mittlere Durchmesser der Partikel, Fasern oder Rohrstücke weniger als 400 μm , bevorzugt weniger als 200 μm , besonders bevorzugt weniger als 100 μm betragen, wobei auch Werte von weniger als 20 μm für manche Anwendungsfälle sehr gut geeignet sind.
- 20 Um sicherzustellen, daß die Poren einer mittels eines Porenstrukturmaterials entsprechend den Figuren 4 und 5 hergestellten Abscheideschicht ausreichend offen bleiben, darf der Anteil des Bindemittels nicht zu hoch sein. Im Rahmen der Erfindung wurde festgestellt, daß eine ausreichende Festigkeit mit einem relativ geringen Anteil an Bindemittel von weniger als 30%, bevorzugt weniger als 20% erreicht wird.
- 25 Beispielsweise wurde eine Abscheideschicht mit der in Figur 4 dargestellten Struktur hergestellt aus 83% LiF mit
- 35

einer Korngröße von weniger als 44 μm , 15% PTFE in wässriger Dispersion mit einer Korngröße der Festbestandteile von ca. 1 bis 2 μm und 2% Aerosil®. Eine solche Mischung kann man unter Zugabe eines Wasser-Isopropanol-Gemischs zu einem knetbaren Teig verarbeiten, der zu einer dünnen Folie mit einer Stärke von weniger als 0,5 mm ausgewalzt werden kann. Diese Abscheideschichtfolie kann problemlos zugeschnitten und weiterverarbeitet werden.

Die Struktur der Sperrschicht 13 kann im wesentlichen die gleichen Merkmale wie die vorstehend anhand der Figuren 4 bis 6 erläuterte Struktur der Abscheideschicht 12 haben, wobei allerdings die Abmessungen der Partikel 30, Fasern 34 oder Rohrstücke 35 wesentlich kleiner sind. Bevorzugt liegt deren Durchmesser unter 200 μm , wobei Werte von höchstens 10 μm , insbesondere Werte von höchstens 1 μm besonders bevorzugt sind.

Beispielsweise hat sich als Porenstrukturmaterial für die Sperrschicht ein bindemittelfreies Vlies aus Mikroglasfasern bewährt.

Eine Sandwichstruktur der in Figur 2 dargestellten Art läßt sich beispielsweise herstellen, indem man zunächst eine Folie des Abscheideschicht-Materials 12 wie oben beschrieben herstellt und etwas größer als die Flächendimensionen des Substrats 11 zuschneidet. Danach wird eine Sandwich Abscheideschicht-Substrat-Abscheideschicht (wie in Figur 2 dargestellt) gebildet und die überstehenden Ränder der Abscheideschicht werden mit einem geeigneten anorganischen Kleber, beispielsweise auf Aluminatbasis, verklebt.

Nachdem dieses Sandwich getrocknet ist, kann man die Sperrschicht auflegen. Um die erforderliche Verbindung

der Glasfasern der Sperrschicht mit der Abscheideschicht zu erzeugen, wird das bindemittelfreie Glasfaservlies in eine Dispersion von PTFE und Aerosil (zu gleichen Anteilen) in Wasser eingetaucht und (nach dem Abtropfen überschüssiger Flüssigkeit) auf die Abscheideschicht aufgelegt. Danach wird das nunmehr aus fünf Schichten bestehende wickelbare Sandwich (beispielsweise mittels eines Kalanders) gepreßt. Die endgültige Verbindung läßt sich durch Anwendung von Druck und/oder Temperatur erreichen. Sofern - was bevorzugt ist - die Schichten in einem Ofenprozeß zusammengebacken werden, sollte die Maximaltemperatur während des Ofenprozesses etwas oberhalb des Erweichungstemperatur-Bereiches des Bindemittels liegen. Im Falle von PTFE als Bindemittel hat sich eine Temperatur von etwa 380°C bewährt.

Die beschriebene Struktur der Zelle und der darin enthaltenen Elektrodenanordnung kann selbstverständlich in vielfältiger Weise variiert werden. Beispielsweise kann es zweckmäßig sein, zusätzlich zu der Sperrschicht 13 eine spezielle Separatorschicht, die nicht Bestandteil des Schichtverbundes 14 ist, zwischen der Sperrschicht 13 und der positiven Elektrode 15 vorzusehen. Es sind auch Ausführungsformen möglich, bei denen der aus der Abscheideschicht 12 und der Sperrschicht 13 bestehende Schichtverbund 14 nur auf einer Seite des Substrates 11 angeordnet ist.

Patentansprüche

5

1. Elektrochemische Batteriezelle mit einer negativen Elektrode (10), einem Elektrolyten und einer positiven Elektrode (15), wobei mindestens eine der Elektroden (10) ein flächiges, elektronisch leitendes Substrat (11) aufweist, an dem beim Laden oder Entladen der Zelle eine aktive Masse (22) elektrolytisch abgeschieden wird,

10

dadurch gekennzeichnet, daß

15

an dem Substrat (11) ein Schichtverbund (14) mit einer das Substrat (11) kontaktierenden ersten Schicht und einer von dem Substrat (11) entfernten zweiten Schicht befestigt ist, wobei

20

die erste Schicht eine poröse, nicht elektronisch leitende Abscheideschicht (12) ist, die derartig ausgebildet und angeordnet ist, daß die aktive Masse (22) von der Oberfläche (21) des Substrats (11) in ihre Poren eindringt und dort weiter abgeschieden wird, und

25

die zweite Schicht eine für die aktive Masse (22) undurchlässige, aber für Ionen durchlässige Sperrschicht (13) ist.

30

2. Batteriezelle nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Sperrschicht (13) porös ist und ihre Poren kleiner als die Poren der Abscheideschicht (12) sind.

3. Batteriezelle nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Abscheideschicht (12) das Substrat (11) lückenlos vollflächig kontaktiert, so daß die aktive Masse (22) im wesentlichen
5 vollständig in den Poren (23) der Abscheideschicht (12) abgeschieden wird.
4. Batteriezelle nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Abscheideschicht
10 (12) durch Kleben an der Oberfläche (21) des Substrats (11) befestigt ist.
5. Batteriezelle nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei welcher die aktive Masse (22) in Form von
15 abschnittsweise fadenförmigen Gebilden abgeschieden wird, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Porengröße der Abscheideschicht im wesentlichen dem Durchmesser der fadenförmigen Abschnitte entspricht.
- 20 6. Batteriezelle nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß die mittlere Porengröße der Abscheideschicht höchstens 200 μm , bevorzugt höchstens 100 μm , besonders bevorzugt höchstens 40 μm beträgt.
- 25 7. Batteriezelle nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Abscheideschicht (12) ein partikel-, faser- oder rohrförmiges Porenstrukturmaterial enthält.
- 30 8. Batteriezelle nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Partikel (30), Fasern (34) oder Rohrstücke (35) des Porenstrukturmaterials durch ein Bindemittel (31) miteinander verbunden sind.
- 35

9. Batteriezelle nach einem der Ansprüche 7 oder 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Porenstrukturmaterial ein Salz, ein oxidkeramisches Material oder Siliziumdioxid enthält.
- 5
10. Batteriezelle nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Salz ein Alkalihalogenid, insbesondere LiF, NaCl oder LiCl ist.
- 10
11. Batteriezelle nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß die mittlere Porengröße der Sperrschicht höchstens 100 μm , bevorzugt höchstens 10 μm und besonders bevorzugt höchstens 1 μm beträgt.
- 15
12. Batteriezelle nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß die mittlere Porengröße der Sperrschicht höchstens 30%, bevorzugt höchstens 10% der mittleren Porengröße der Abscheideschicht beträgt.
- 20
13. Batteriezelle nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Sperrschicht (13) ein partikel-, faser- oder rohrförmiges Porenstrukturmaterial enthält.
- 25
14. Batteriezelle nach Anspruch 13, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Partikel (30), Fasern (34) oder Rohrstücke (35) des Porenstrukturmaterials durch ein Bindemittel (31) miteinander verbunden sind.
- 30
15. Batteriezelle nach einem der Ansprüche 8 bis 14, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Bindemittel (31) ein perhalogenierter, insbesondere perfluorierter, Kohlenwasserstoff ist.
- 35

16. Batteriezelle nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Abscheideschicht (12) und/oder die Sperrschicht (13) ein nanodisperses Material (32) enthält.
17. Batteriezelle nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Abscheideschicht (12) und die Sperrschicht (13) derartig lückenlos miteinander verbunden sind, daß zwischen den Schichten keine Spalten oder Freiräume vorhanden sind, in denen sich lokale Konzentrationen der aktiven Masse bilden können.
18. Batteriezelle nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Schichtverbund (14) zwischen der Abscheideschicht (12) und der Sperrschicht (13) durch Flüssigbeschichten einer der Schichten auf die andere Schicht gebildet ist.
19. Batteriezelle nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Elektrolyt auf Schwefeldioxid basiert.
20. Batteriezelle nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß die aktive Masse (22) ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus den Alkalimetallen, den Erdalkalimetallen und den Metallen der zweiten Nebengruppe des Periodensystems.
21. Batteriezelle nach Anspruch 20, **dadurch gekennzeichnet**, daß die aktive Masse (22) Lithium, Natrium, Calcium, Zink oder Aluminium ist.

22. Batteriezelle nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß die positive Elektrode (15) ein Metalloxid enthält.
- 5 23. Batteriezelle nach Anspruch 22, **dadurch gekennzeichnet**, daß die positive Elektrode (15) eine Interkalationsverbindung enthält.

1 / 3

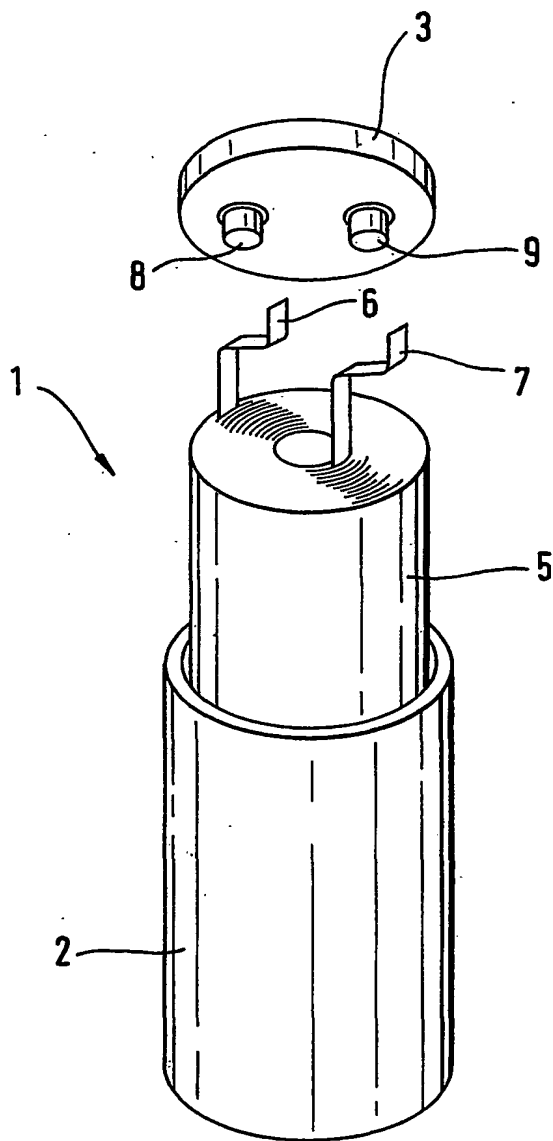


Fig. 1

2 / 3

Fig. 2

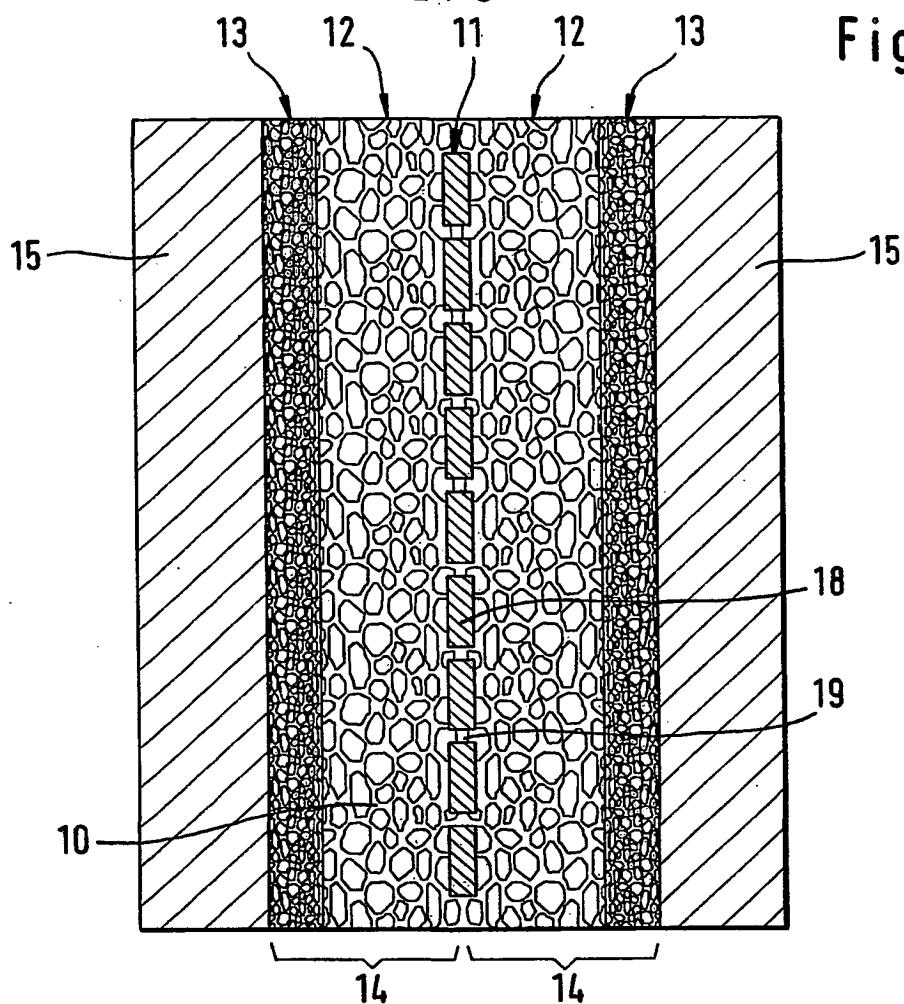
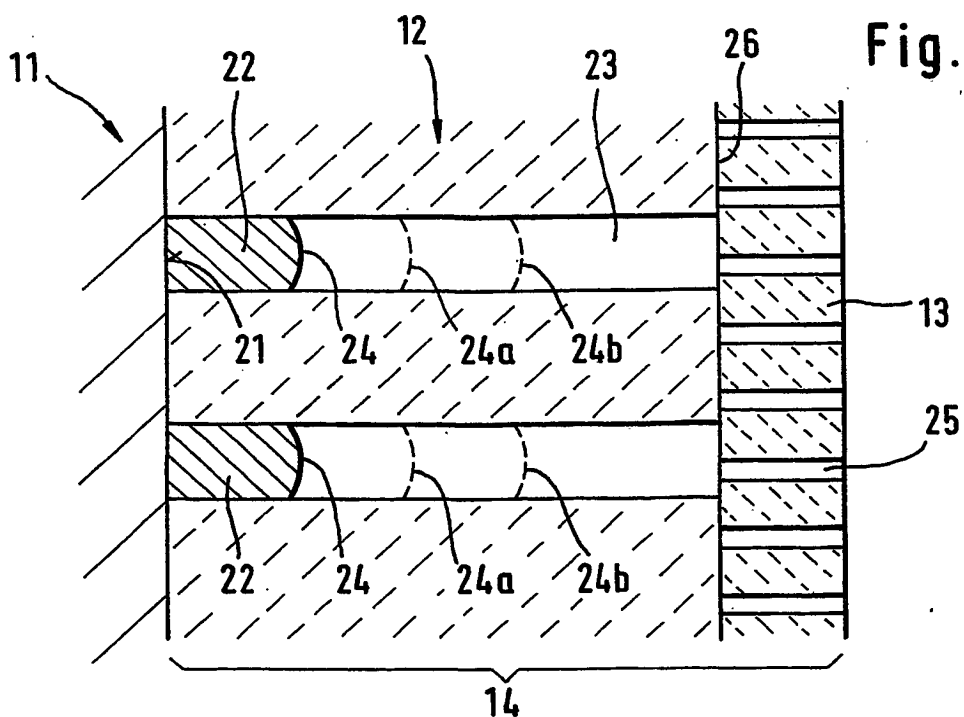


Fig. 3.



3 / 3

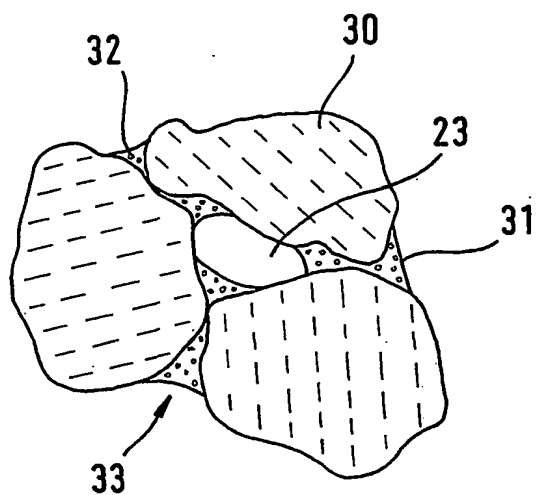


Fig. 4

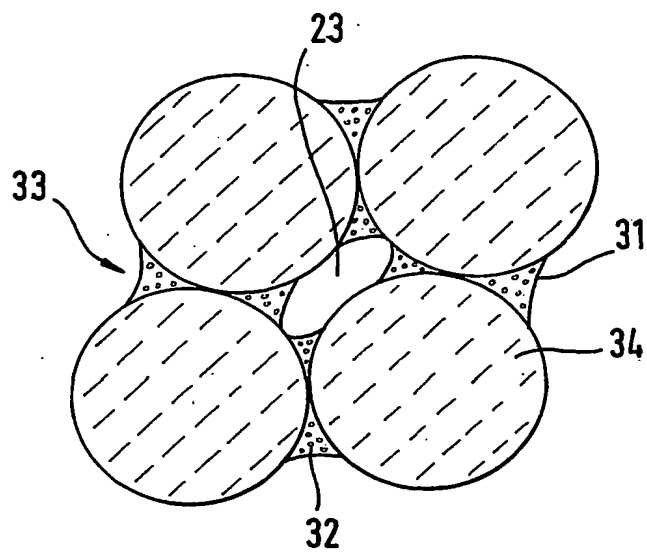


Fig. 5

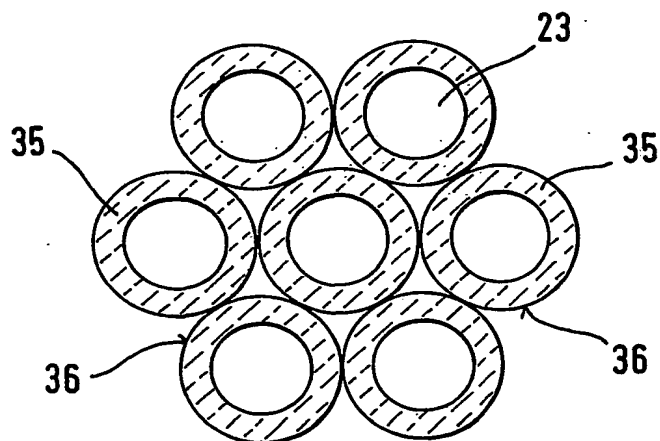


Fig. 6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/DE 01/02587

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 H01M4/04 H01M10/39

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 H01M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR 2 550 015 A (RECH APPLIC ELECTROCHIMIQUE) 1 February 1985 (1985-02-01) claims 1-10 ---	1-23
A	DE 11 43 249 B (VARTA A.G.) 7 February 1963 (1963-02-07) claims 1-5 -----	1-23



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

1 November 2001

Date of mailing of the international search report

08/11/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Battistig, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

01/02587

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2550015	A	01-02-1985	FR 2550015 A1	01-02-1985
DE 1143249	B		BE 623111 A	01-02-1963
			CH 447295 A	30-11-1967
			FR 1342836 A	07-02-1964
			GB 986212 A	17-03-1965
			NL 283720 A	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

ationales Aktenzeichen

.../DE 01/02587

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 H01M4/04 H01M10/39

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 H01M

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	FR 2 550 015 A (RECH APPLIC ELECTROCHIMIQUE) 1. Februar 1985 (1985-02-01) Ansprüche 1-10	1-23
A	DE 11 43 249 B (VARTA A.G.) 7. Februar 1963 (1963-02-07) Ansprüche 1-5	1-23

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

1. November 2001

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

08/11/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Battistig, M

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

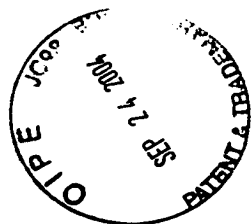
Angaben zu Veröffentl.

zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

DE 01/02587

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
FR 2550015	A	01-02-1985	FR	2550015 A1	01-02-1985
DE 1143249	B		BE	623111 A	01-02-1963
			CH	447295 A	30-11-1967
			FR	1342836 A	07-02-1964
			GB	986212 A	17-03-1965
			NL	283720 A	



THIS PAGE BLANK (USPTO)